

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 19820071152327

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

银纳米粒子的制备与分子修饰及其消光光谱研究

Synthesis and Molecular Modification of Silver

Nanoparticles (AgNPs) and Their Extinction Spectra Study

张瑜娟

指导教师姓名: 朱贤方教授/博导

专 业 名 称: 物理电子学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

厦门大学博硕士论文摘要库

目录

摘 要	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 金属纳米粒子的性质和应用	1
1.2 金属纳米颗粒的制备	7
1.3 金属纳米颗粒的分子修饰	12
1.4 本论文的工作内容及研究意义	14
第二章 银纳米粒子的制备	16
2.1 引言	16
2.2 无机试剂还原法制备银纳米颗粒	16
2.2.1 实验部分	16
2.2.2 结果与讨论	18
2.3 纳米球光刻技术制备银纳米颗粒阵列结构	22
2.3.1 实验部分	22
2.3.2 结果与讨论	24
2.4 本章小结	31
第三章 利用离散偶极近似理论研究银纳米粒子的消光光谱.....	32
3.1 引言	32
3.2 离散偶极近似(DDA)算法的基本原理	32
3.3 用 DDA 算法研究银纳米粒子外包裹的介质层对银纳米粒子 消光光谱的影响	34

3.4 本章小结	35
第四章 银纳米粒子的分子修饰及消光光谱检测	36
4.1 前言	36
4.2 实验部分	37
4.2.1 试剂及仪器	37
4.2.2 银纳米粒子修饰牛血清白蛋白分子	37
4.3 结果与讨论	38
4.3.1 BSA 同银纳米颗粒作用时间对消光光谱的影响	38
4.3.2 BSA 与不同粒径的银纳米颗粒作用对消光光谱的影响	43
4.3 本章小结	45
第五章 结论	46
参考文献	47
硕士期间研究成果	54
致 谢	55

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Properties and applications of metal nanoparticles	1
1.2 Synthesis of metal nanoparticles	7
1.3 Modification of metal nanoparticles with molecule.....	12
1.4 Contents and significance of our study.....	14
Chapter 2 Syntheses of silver nanoparticles	16
2.1 Introduction.....	16
2.2 Synthesis of silver nanoparticles by inorganic chemical reduction method.....	16
2.2.1 Experimental.....	16
2.2.2 Results and discussion	18
2.3 Synthesis of silver nanoparticles' array by nanosphere lithography	22
2.3.1 Experimental.....	22
2.3.2 Results and discussion	24
2.4 Summary	31
Chapter 3 Simulation extinction spectra of silver nanoparticles by DDA	32
3.1 Intrudction.....	32

3.2 Theory of discrete dipole approximation (DDA)	32
3.3 Simulation extinction spectra of silver nanoparticles modified with dielectric layer	34
3.4 Summary	35
Chapter 4 Modification of silver nanoparticles with molecule and their extinction spectra	36
4.1 Introduction.....	36
4.2 Experimental.....	37
4.2.1 Chemicals and equipments	37
4.2.2 Modification of silver nanoparticles with BSA.....	37
4.3 Results and discussion	38
4.3.1 Effect of reaction time between silver nanoparticles and BSA on silver nanoparticles' extinction spectra	38
4.3.2 Effect of diameter modified with BSA on extinction spectra of silver nanoparticles	43
4.3 Summary	45
Chapter 5 Conclusions.....	46
References	47
Publication list.....	54
Acknowledgements	55

摘 要

金属纳米颗粒由于其小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等表现出不同于宏观材料的光学、催化等性能而在生物传感、医学、光电、催化、检测以及磁学等领域具有潜在应用前景。其中，银纳米粒子作为一种重要的金属纳米粒子成为纳米材料科学领域近几年研究的热点。但是，制备均一性良好的银纳米粒子，并使其应用于生物传感方面仍面临挑战。本文主要通过无机化学还原法和纳米球光刻技术制备银纳米颗粒，在此基础上对制备的银纳米颗粒进行生物分子修饰和消光光谱分析，结合模拟计算，研究其生物传感特性，得到的结果如下：

- (1) 银纳米颗粒的制备。通过硼氢化钠还原硝酸银溶液，可以制备粒径比较小(7-10 nm)、分散良好的银纳米颗粒；通过柠檬酸钠还原硝酸银溶液，在PVP作为稳定剂的条件下，可以制备粒径比较大的银纳米颗粒(20-100 nm)，调节还原剂的量可以控制银纳米粒子的粒径。随着银纳米粒子粒径增大，银纳米粒子的消光峰发生红移、半峰宽变宽。通过纳米球光刻技术，得到大小、形状均匀的银纳米颗粒阵列结构；使用不同的物理气相沉积方式，得到不同形状的银纳米颗粒阵列结构；通过不同的模板，得到不同形状和排列的银纳米颗粒阵列结构；磁控溅射镀膜的厚度，也对银纳米颗粒阵列结构的形貌产生影响。
- (2) 利用离散偶极近似(DDA)理论研究银纳米粒子的消光光谱。应用DDA算法，计算了不同粒径的银纳米粒子消光谱，以及包裹介质层后的消光谱，比较了消光峰的变化值。银纳米粒子粒径越小，包裹介质层后，其消光峰的变化越大，红移越明显，检测性能越好。
- (3) 银纳米颗粒的生物分子修饰。测量银纳米粒子对牛血清白蛋白(BSA)分子的消光光谱的改变，随着BSA修饰厚度的增加，银纳米粒子的消光峰发生移动、消光值下降。银纳米粒子粒径越小，修饰分子后，其消光谱峰的变化越大，红移越明显，检测性能越好。实验与计算结果相一致。

关键词：银纳米粒子制备；纳米球光刻；分子修饰；消光光谱；DDA模拟计算

Abstract

Metal nanoparticles especially for silver nanoparticles with potential applications including biosensing, medicine, optoelectronics, catalysis, detection and magnetization due to their small size effect, surface effect and macroscopic quantum tunneling effect etc have become an increasingly important research area in materials science and engineering in recent years. However, there are still some challenges for synthesis of uniformly distributed silver nanoparticles and their applications in biosensor. In this work, silver nanoparticles were synthesized by inorganic chemical reduction method and nanosphere lithography. And then molecules were modified and their extinction spectra were detected and studied. The major conclusions are outlined as follows:

(1) The synthesis of silver nanoparticles: Small sizes (7-10 nm) silver nanoparticles with good dispersion could be prepared by reduction of silver nitrate with sodium borohydride; While larger sizes (20-100 nm) of silver nanoparticles could be synthesized by reduction of silver nitrate with sodium citrate using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a stabilizer. The diameters of silver nanoparticles are controlled by the mass of sodium citrate. With increasing sizes of silver nanoparticles, the extinction peaks were red-shifted and the FWHMs of extinction spectra were broadened. By nanosphere lithography, uniformly sized and shaped arrays of silver nanoparticles were prepared; different arrays of silver nanoparticles' arrays were obtained using different methods of physical vapor deposition; different shapes of silver nanoparticles' arrays were prepared for different PS templates; the thickness of silver film deposited by magnetron sputtering has a effect on shapes of silver nanoparticles' arrays as well.

(2) Simulations of spectra of AgNPs and AgNPs/dielectric-layer and AgNPs/dielectric-layer utilizing discrete dipole approximation (DDA): Extinction spectra of silver nanoparticles were affected when decorated with Silver nanoparticles

modified with dielectric-layer. Extinction peaks shifted, and changes after modifying molecule were more obvious to the silver nanoparticles with smaller diameters thus presented better detective properties.

(3) Silver nanoparticles modified with bovine serum albumin (BSA) molecules. Extinction spectra of silver nanoparticles were affected when decorated with BSA. With increasing decorating thicknesses, extinction peaks shifted and the maximums decreased. Changes after modifying molecule were more obvious to the silver nanoparticles with smaller diameters thus presented better detective properties. The experimental results were consistent with the simulations.

Keywords: synthesis of silver nanoparticles; nanosphere lithography; molecular modification; spectra detection; DDA simulation

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 金属纳米粒子的性质和应用

纳米技术是指在纳米尺寸范围内认识和改造自然,它研究的是纳米尺度范围内的物质组成体系的运动规律和功能特性,及其在实际生产和生活中的应用技术。目前,纳米技术已经广泛应用于社会生产中的各个领域,如化工、生物技术、信息工程、结构材料、环保、国防技术、医药、电子科学等。最早提出关于纳米尺度上科学和技术问题的著名物理学家、诺贝尔奖获得者查理德·费曼曾经指出:如果人类能够在原子或分子的尺度上加工材料、制备结构装置,将会有许多激动人心的新发现,并提到这“需要新型的微型化仪器来操纵纳米结构并测定其性质^[1]”。然而,纳米技术的迅速发展是在 20 世纪 80 年代末、90 年代初,扫描隧道显微镜、原子力显微镜等微观表征和操纵技术的出现对纳米技术的发展起到了积极的推动作用。与此同时,纳米尺度上的多学科交叉展现了巨大的生命力,迅速形成了一个具有广泛科学内容和潜在应用前景的研究领域。

“纳米材料”的名称出现在 20 世纪 80 年代,它是指三维空间中至少有一维处于 1 nm~100 nm 或由它们作为基体单元超微粒,经压制、烧结或溅射等方法重新组成的凝聚态固体^[2]。纳米材料,作为纳米技术的基础,按维数可分为三类:(1)零维,如纳米尺度颗粒、原子团簇等;(2)一维,如纳米丝、纳米棒、纳米管等;(3)二维,如超薄膜、多层膜、超晶格等。按照形态一般分为四类:(1)纳米颗粒型材料;(2)纳米固体材料;(3)颗粒膜材料;(4)纳米磁性液体材料。

金属纳米颗粒由于其量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应表现出不同与宏观材料的光学、催化等性能而在生物传感、医学、光电、催化、检测以及磁学等领域具有潜在应用前景,而成为纳米材料科学领域近几年研究的热点。

1.1.1 金属纳米颗粒的性质

金属纳米材料的性质与其颗粒尺寸的关系极为密切。当晶粒尺寸减小时,晶

界相的相对体积将增加，其占整个晶体的体积比例增大，这时，晶界相对晶体整体性能的影响作用就非常显著。此外，由于界面原子排列的无序状态，界面原子键合的不饱和性能都将引起材料物理、化学等性能上的变化。研究证实，当材料晶粒尺寸小到纳米尺度时，表现出许多同一般材料截然不同的性能，如高硬度、高强度和陶瓷超塑性以及特殊的光学、电学、磁学、比热、力学、烧结、扩散、催化等性能。而这些特性主要是由其表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等引起的。

表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后引起的纳米材料性质上的变化^[3]。研究表明，固体表面原子与内部原子所处的环境不同，前者的周围缺少相邻的原子，有许多悬空键，从而具有不饱和性质，容易与其他原子结合而稳定下来^[4]。当粒子直径逐渐接近原子直径时，表面原子占总原子的百分数急剧增加，其作用就显得异常明显，从而具有很大的化学活性，并且纳米粒子表面积、表面能及表面结合能都迅速增大。当物质体积减小时，会出现物质本身的性质不变，仅与其体积大小密切相关的电子自由程、磁体的磁区等性质发生变化和物质本身的性质也变化两种情形。在后种情况下，物质的性质由原来的无数个原子或分子组成的集合体属性变为有限个原子或分子结合的属性。如大块金属中，电子的细能级形成连续的能带，而金属纳米粒子中，电子的数量有限，不能形成连续的能带，因而转化成各自分立的能级。一般来说，半径小于 10 nm 的金属纳米粒子，在低温下就能观察到这种能级分立的现象，即所谓体积效应^[5,6]。

量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到最低值时，费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象^[7]。采用一电子模型求得金属超微粒子的能级间距 $\sigma = 4E_F/3N$ ，其中 E_F 为费米能级， N 为微粒中的总原子数。显然，当 $N \rightarrow \infty$ 时， $\sigma \rightarrow 0$ ，即对大粒子或宏观物体，能级间距几乎为 0；而对于纳米微粒，由于 N 为有限值， σ 就有一定的值，即能级间发生了分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，就导致了纳米微粒的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观都有显著的不同。

宏观量子隧道效应^[8]是指当微观粒子具有穿越势垒的能力时，表现出来的效应称为隧道效应。人们发现一些宏观量，例如微粒的磁化强度、量子相干器件中

的磁通量也具有隧道效应，称为宏观量子隧道效应。量子隧道效应是未来微电子器件的基础，它确定了现存微电子器件进一步微型化的极限。

由于纳米粒子有极高的表面能和扩散率，粒子间能充分接近，从而范德华力得以充分发挥，使得纳米粒子之间、纳米粒子与其它粒子之间的相互作用异常激烈，这种作用提供了一系列特殊的吸附、催化、烧结、螯合等性能。

近年来，随着纳米科技的兴起，金属纳米粒子以其独特的光学和电学性质、良好的稳定性、小尺寸和表面效应以及独特的生物亲和性，使其在医药、卫生分析以及生化免疫等领域显示了潜在的价值，引起广大科技工作者的兴趣^[9, 10]。

1.1.1.1 金属纳米粒子的光学性质

金属纳米粒子独特的表面效应是其具有优良的光学、电学性能以及与其他材料复合时表现出来的独特性能的关键。金属纳米微粒的粒径、形状以及排列情况与其紫外-可见吸收光谱、表面增强拉曼散射光谱、共振散射光谱以及荧光光谱之间有强烈的依赖关系。常用的金属纳米粒子包括如金、银、铂等贵金属以及纳米合金材料和金属球壳等纳米粒子，金属氧化物以及金属硫化物等半导体纳米粒子，稀土化合物以及稀土掺杂的各种纳米粒子等。

当金属纳米粒子处于一个外电场中时，粒子中的自由电子会随着电场的振荡而连续摇摆振动，如图 1 所示^[11]。电子云的振荡频率由四个因素决定：电子云密度；有效电子质量；电荷分布的形状；电荷分布的尺寸。电子总的振荡称为粒子的偶极子共振。当粒子较大时，等离子体的较高的模式也可激发，如四极子模式：一半电子云与外加场平行运动，另一半则反平行运动。对银等金属来说，等离子体频率还受到其它电子的影响，如 d 轨道电子。在某个特定频率下，金属粒子内的表面等离子共振会激发，周围的电场被极大地增强，其增强因子一般可以达到 10^6 。根据这种原理，一些光谱技术得到了发展和应用，如：表面增强拉曼光谱，表面增强荧光光谱，非线性散射技术和时间分辨技术等。这些技术都对纳米粒子本身或周围的电磁场比较敏感，因此提供了研究纳米粒子光学性质的重要方法。金属粒子内的表面等离子共振可以通过控制粒子的尺寸，形状和所处的环境介质进行调节。

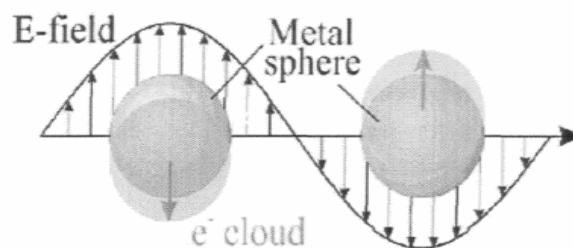


图 1.1 金属纳米粒子等离子共振示意图^[11]

1) 粒子尺寸的影响

当纳米粒子尺寸的大小远远小于所吸收的光的波长时,只有偶极子共振模式作贡献于粒子的吸收光谱。对于银纳米粒子来说,当粒径小于 60 nm 时,其吸收光谱上只表现出一个偶极子共振峰;当粒径增大,如 120 nm 时,吸收光谱上可以明显区分出两个峰,分别对应于四极子和偶极子共振,而且相对于粒径较小的粒子,其偶极子共振谱峰发生较大的红移^[12,13]。纳米粒子表面等离子体共振的吸收最大值同样依赖于纳米粒子的大小^[12,13]。当纳米粒子较大,增大纳米粒子的粒径,也即当高级的多极子模式逐渐占主导地位时,峰位向长波方向移动,即对应着能量的减弱。对较小的纳米粒子来说就比较复杂。实验中都曾观察到吸收最大值随着粒子尺寸的降低发生蓝移或者红移的现象^[12],而且位移的大小与等离子共振吸收峰总线宽相比是比较小的。

2) 粒子形状的影响

纳米粒子的形状发生改变,其表面等离子体共振会有很大变化^[12,14]。扁平状的纳米粒子,若设定不同长短轴比(r)的粒子体积都相同,场极化方向是沿着球体长轴,其吸收光谱上同时出现四极子和偶极子共振。随着 r 的变化,有两种结果。首先,当 r 增加,偶极子共振逐渐红移,这表明等离子体共振强烈地依赖于粒子的形状。纳米粒子的聚集也能引起等离子体共振的红移。理论和实验都证明金纳米粒子的聚集引起的粒子之间的电磁耦合会导致长波长方向出现其它的等离子共振谱峰^[15]。一个粒子中振荡的电子如果处在另一个粒子中的电子振荡产生的电场中会导致聚集体的等离子体振荡,其频率和强度依赖于粒子聚集的程度和单个粒子在聚集体中的定位取向^[12,15],这种粒子之间的耦合要比粒子与周围媒介的耦合强得多。

3) 外部介质的影响

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库